

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-297656

(43) 公開日 平成11年(1999)10月29日

(51) Int. Cl. °	識別記号	F I		
H01L 21/304	647	H01L 21/304	647	A
	641		641	
21/306		21/308		G
21/308				E
		21/306		D
審査請求 未請求 請求項の数33 O L (全10頁)				

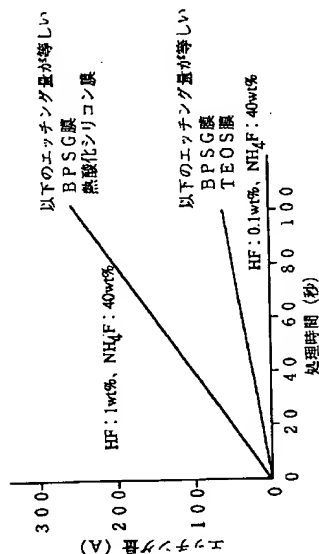
(21) 出願番号	特願平10-102554	(71) 出願人	000006013 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
(22) 出願日	平成10年(1998)4月14日	(72) 発明者	菅野 至 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三 菱電機株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 村上 博 (外1名)

(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法、リンス液、及び半導体基板洗浄液

(57) 【要約】

【課題】 異種の絶縁膜のエッチング量を同一にしかつエッチング量を極力抑え、また、異種絶縁膜の選択エッチングを可能とする半導体装置の製造方法を提供する。

【解決手段】 酸化シリコン系絶縁膜を有する半導体基板の洗浄において、少なくともフッ化水素又はフッ化アンモニウムをいずれかを含む水溶液の処理後に、リンス液として有機溶剤、特にグリコール系溶剤、グリコール系溶剤とアルコール系溶剤との混合液、グリコール系溶剤とアルコール系溶剤と水との混合液を使用する。また、半導体基板の洗浄液として、フッ化水素とフッ化アンモニウムとグリコール系溶剤と水との混合液、フッ化水素とフッ化アンモニウムとグリコール系溶剤との混合液、フッ化アンモニウムとグリコール系溶剤との混合液を用いる。更に、フッ化水素とフッ化アンモニウムを含む水溶液、又はフッ化アンモニウムと水との混合液による洗浄処理と、水洗処理とを繰り返す。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化シリコン系絶縁膜を有する半導体基板を洗浄する工程を含んでなる半導体装置の製造方法であって、この洗浄工程が、少なくともフッ化水素又はフッ化アンモニウムを含有する水溶液による洗浄処理と、この洗浄処理後の有機溶剤系リンス液によるリンス処理とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項2】 前記有機溶剤系リンス液は、グリコール系溶剤である請求項1に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項3】 前記グリコール系溶剤は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、並びにこれらのエーテル類やエステル類のうちいずれかを含む溶剤である請求項2に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項4】 前記グリコール系溶剤に、さらにアルコール系溶剤が含まれている請求項2又は請求項3に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項5】 前記グリコール系溶剤とアルコール系溶剤との混合比は、1:9～5:5の範囲である請求項4に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項6】 前記グリコール系溶剤に、さらに水が含まれてなる請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項7】 洗浄処理とリンス処理が、それぞれ半導体基板の表面に前記フッ素系洗浄液又は有機溶剤系リンス液を滴下又はスプレーすることにより行われる請求項1に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項8】 有機溶剤からなり、フッ素系洗浄液による洗浄処理後の半導体基板の後処理に使用されるリンス液。

【請求項9】 前記有機溶剤は、グリコール系溶剤である請求項8に記載のリンス液。

【請求項10】 前記グリコール系溶剤は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、並びにこれらのエーテル類やエステル類のうちいずれかを含む溶剤である請求項9に記載のリンス液。

【請求項11】 前記グリコール系溶剤に、さらにアルコール系溶剤が含まれている請求項9又は請求項10に記載のリンス液。

【請求項12】 前記グリコール系溶剤とアルコール系溶剤との混合比は、1:9～5:5の範囲である請求項11に記載のリンス液。

【請求項13】 前記グリコール系溶剤に、さらに水が含まれてなる請求項9から請求項12のいずれか1項に記載のリンス液。

【請求項14】 酸化シリコン系絶縁膜を有する半導体基板を洗浄する工程を含んでなる半導体装置の製造方法

であって、この洗浄工程が、フッ化水素とフッ化アンモニウムを含有するグリコール系溶剤溶液による洗浄処理を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項15】 酸化シリコン系絶縁膜を有する半導体基板を洗浄する工程を含んでなる半導体装置の製造方法であって、この洗浄工程が、フッ化アンモニウムを含有するグリコール系溶剤溶液による洗浄処理を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項16】 前記グリコール系溶剤溶液が、さらに水を含んでなる請求項14又は請求項15に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項17】 前記フッ化アンモニウムとグリコール系溶剤の混合比は、1:9～5:5の範囲である請求項14から請求項16のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項18】 洗浄処理が、半導体基板の表面に、前記グリコール系溶剤溶液を滴下又はスプレーすることにより行われる請求項14から請求項17のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項19】 フッ化水素とフッ化アンモニウムを含有するグリコール系溶剤溶液からなる半導体基板洗浄液。

【請求項20】 フッ化アンモニウムを含有するグリコール系溶剤溶液からなる半導体基板洗浄液。

【請求項21】 前記グリコール系溶剤溶液が、さらに水を含んでなる請求項20又は請求項21に記載の半導体基板洗浄液。

【請求項22】 前記フッ化アンモニウムとグリコール系溶剤の混合比は、1:9～5:5の範囲である請求項19から請求項21のいずれか1項に記載の半導体基板洗浄液。

【請求項23】 少なくとも2種類の酸化シリコン系絶縁膜を有する半導体基板を、フッ化水素とフッ化アンモニウムの水溶液からなる洗浄液による処理と、水洗処理に付することからなり、前記洗浄液による処理と水洗処理とを繰り返すことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項24】 少なくとも2種類の酸化シリコン系絶縁膜を有する半導体基板を、フッ化アンモニウムの水溶液からなる洗浄液による処理と、水洗処理に付することからなり、前記洗浄液による処理と水洗処理とを繰り返すことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項25】 前記洗浄液による処理と水洗処理が、それぞれ半導体基板の表面に、前記洗浄液及び水を滴下又はスプレーすることにより行われる請求項23又は請求項24に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項26】 前記洗浄液による処理時間は10秒以内である請求項23から請求項25のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項27】 前記請求項1又は請求項14に記載の

半導体装置の製造方法であって、前記半導体基板は少なくとも 2 種類の酸化シリコン系絶縁膜からなる絶縁層と、この絶縁層を介して形成されたコンタクトホールを含むことからなる半導体装置の製造方法。

【請求項 2 8】 洗浄工程によって生じ得るコンタクトホール内側壁の凹凸の生成が防止又は抑制されてなる請求項 2 7 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 2 9】 前記請求項 1 又は請求項 1 4 に記載の半導体装置の製造方法であって、前記半導体基板は少なくとも円柱状絶縁パターンを有することからなる半導体装置の製造方法。

【請求項 3 0】 前記絶縁膜パターンは、半導体基板上の第 1 の絶縁膜上に部分的に形成された電極上に位置する第 2 の絶縁膜からなる請求項 2 8 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 3 1】 洗浄工程によって生じ得る絶縁膜パターンの径の現象が防止又は抑制されてなる請求項 2 9 又は請求項 3 0 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 3 2】 洗浄工程後の絶縁パターンの側壁に導電性膜を形成した後、この導電性膜から円筒状電極を作成することからなる請求項 2 9 から請求項 3 1 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 3 3】 前記導電性膜から前記円筒状電極を作成する過程で、請求項 2 3 に記載の処理を行うことからなる請求項 3 2 に記載の半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 この発明は、半導体装置の製造方法及び洗浄液に関し、特に絶縁膜を有する半導体基板の洗浄または絶縁膜のエッチングに使用する洗浄液とその処理方法に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 従来、半導体装置の製造過程において、半導体基板の洗浄若しくは半導体基板上に形成された酸化シリコン膜のエッチングの際に、フッ化水素酸水溶液やフッ化水素とフッ化アンモニウムの混合水溶液であるバッファードフッ酸を洗浄液として使用している。その処理方法は、パッチ式の浸漬法（ディップ法）や、パッチ式のスプレー法、枚葉式洗浄法等がある。いずれもその処理手順は、洗浄液の処理後に、純水によるリンス及び乾燥を行っている。

【0 0 0 3】 従来のバッファードフッ酸としては、特開平 9 - 1 4 8 3 0 1 号公報に示された 0 ~ 0. 5 w t % の H F と 3 7 w t % 以上の N H ₄ F の水溶液、特開平 7 - 2 4 0 4 7 4 号公報に示された 1. 6 ~ 6 w t % の H F と 2. 5 ~ 1 0 w t % 以上の N H ₄ F の水溶液があげられる。

【0 0 0 4】 図 5、図 6 は、それぞれフッ化水素酸水溶液とバッファードフッ酸の処理時間に対する各種酸化シリコン膜（B P S G (boro-phospho silicate glass)

膜、T E O S (tetraethyl orthosilicate) 膜、熱酸化シリコン膜）のエッチング量を表わすグラフである。処理方法はパッチ式のディップ法であり、処理手順は洗浄液処理後に水洗、乾燥を行っている。

【0 0 0 5】 図 5 に示すようにフッ化水素酸水溶液の場合、各種膜のエッチング量は処理時間に比例し、原点を通る直線になることがわかる。これに対して、図 6 に示すようにバッファードフッ酸の場合は、各種酸化シリコン膜のエッチング量は原点を通らずに上にシフトしていることがわかる。つまり、処理時間を短くしても一定量のエッチングが行われる。特に、B P S G 膜のエッチング量（シフト量）が大きい。このエッチング量は、B P S G 膜の B（ボロン）と P（リン）の濃度及びバッファードフッ酸のフッ化水素酸とフッ化アンモニウムの濃度に依存していることが分かっている。この現象は、バッファードフッ酸の処理後に半導体基板の表面上にバッファードフッ酸の液が付着し、その後の水洗時にバッファードフッ酸と純水が混合する過程で一定量のエッチングが生じると考えられている。バッファードフッ酸はフッ化水素酸水溶液より粘度が大きく、水洗時の置換効率が悪いことも、このエッチング量を大きくする要因になっている。

【0 0 0 6】 従来のように、処理手順が洗浄液処理後に水洗を行う場合は、各種酸化シリコン膜固有の一定量のエッチングが有るために、異種の酸化シリコン膜のエッチング量を同一にするように、各種酸化シリコンのエッチング量を制御することは困難であった。

【0 0 0 7】 また、従来のバッファードフッ酸は、特開平 9 - 1 4 8 3 0 1 号公報に示されるように、異種の酸化シリコン膜のエッチングレートを同一にするために、H F を 0 ~ 0. 5 w t %、N H ₄ F を 3 7 w t % 以上としているが、当液では酸化シリコン膜のエッチングレートが大きく、最近の微細化された半導体デバイスに対応することが困難である。つまり、いずれの処理方法であっても、半導体基板の面内のエッチング量の均一性を高めるために、最低限の処理時間が必要であり、エッチングレートが高いとエッチング量が大きくなり、面内の均一性が悪く、エッチング量の制御が困難となる。

【0 0 0 8】 次に、半導体装置の製造過程における上記洗浄液の適用例を以下に説明する。図 7 は半導体基板上の酸化シリコン系絶縁膜にコンタクトホールを形成する過程を示す断面図である。近年、半導体装置の高集積化、微細化にともない、基板表面の平坦化のために、異種の絶縁膜を複合して用いるようになってきた。絶縁膜としては、熱酸化シリコン膜、C V D による酸化シリコン膜、B や P を含有する B P S G 膜等があげられる。図 7 の例では B P S G 膜と T E O S 膜が積層された半導体基板にコンタクトホールを形成するものであり、まず図 7（A）に示すようにドライエッチングによって絶縁膜（B P S G 膜、T E O S 膜）をエッチングしてコンタ

トを開口する。次に、コンタクトホール底のシリコンや金属膜等の表面の洗浄、主にドライエッチングで形成されたデポ膜や自然酸化膜の除去として、フッ化水素酸水溶液やバッファードフッ酸の処理を行う。上記洗浄液は絶縁膜をエッチングし、絶縁膜の種類によってそのエッチング量が相違する。従って、図 7 (B) に示すようにコンタクトホール側壁に凹凸が生じたり、コンタクトホール径の広がりを生じる。その結果、コンタクトホール横の配線のショートや、後にコンタクトホール内への導電膜形成時の埋め込み不良によるコンタクト抵抗の上昇、信頼性不良等を招く。

【0009】図 8、図 9 は半導体基板上に円筒形状のキャパシタを形成する過程を示す断面図である。図 8 (A) に示すように、ドライエッチングによって BPSG 膜等の絶縁膜及びポリシリコン等の電極を円柱状にエッチングする。次に、フッ化水素酸水溶液やバッファードフッ酸を用いて、電極の表面の自然酸化膜の除去洗浄を行う。この際絶縁膜はエッチングされ、図 8 (B) に示すように円柱形状の径が小さくなり、この後に形成されるキャパシタの容量が小さくなるという問題を生じる。次に、図 8 (C) に示すようにポリシリコン等の電極を成膜し、図 9 (D) に示すようにエッチバックにより側壁がポリシリコンの円柱を形成する。次に、図 9 (E) に示すように下地の TEOS 等の絶縁膜をエッチングせず、円柱の中心部の BPSG 等の絶縁膜を除去して、円筒形状のキャパシタの下部電極が形成される。

【0010】従来の洗浄液を用いた従来の処理方法、つまり洗浄液の処理、水洗、乾燥の処理手順では TEOS 膜と BPSG 膜が各々一定量エッチングされるため、選択的に BPSG 膜を除去することは不可能である。このため、特開平 6 - 1 9 6 6 4 9 号公報に示されるような、気相 HF による処理方法が提案されている。しかし、気相 HF の処理装置はコストが高いという問題がある。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】従来の洗浄液及びその処理方法は上記で説明したように、異種の絶縁膜に対して所望のエッチングを行うことは困難であった。その 1 つとして、異種絶縁膜のエッチング量が異なるために、コンタクトホール形成時には、ホール径の広がりや側壁が凹凸形状となることで、配線とのショートやコンタクト抵抗の上昇及び信頼性不良を生じ、またキャパシタ形成時には、円柱状絶縁膜のエッチングによるキャパシタ容量の低下を生じる。また、1 つとして、TEOS 膜をエッチングせず BPSG 膜をエッチングするような、異種絶縁膜の選択除去ができないため製造コストが高くなっていた。

【0012】この発明は、上記のような問題点を解消するためになされたものであり、異種絶縁膜のエッチング量を同一にし、またエッチング量を極力抑える半導体装

置の製造方法及び洗浄液を提供することにある。

【0013】この発明の他の目的は、異種絶縁膜の選択エッチングを可能とする半導体装置の製造方法及び洗浄液を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】請求項 1 の半導体装置の製造方法の発明は、酸化シリコン系絶縁膜を有する半導体基板を洗浄する工程を含んでなる半導体装置の製造方法であって、この洗浄工程が、少なくともフッ化水素又はフッ化アンモニウムを含有する水溶液による洗浄処理と、この洗浄処理後の有機溶剤系リンス液によるリンス処理とを含むことを特徴とする。

【0015】請求項 2 の発明は、有機溶剤系リンス液として、グリコール系溶剤を使用する。

【0016】請求項 3 の発明は、グリコール系溶剤は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、並びにこれらのエーテル類やエステル類のうちいずれかを含む溶剤であることを特徴とする。

【0017】請求項 4 の発明は、グリコール系溶剤に、さらにアルコール系溶剤が含まれていることを特徴とする。

【0018】請求項 5 の発明は、グリコール系溶剤とアルコール系溶剤との混合比は、1 : 9 ~ 5 : 5 の範囲であることを特徴とする。

【0019】請求項 6 の発明は、グリコール系溶剤に、さらに水が含まれていることを特徴とする。

【0020】請求項 7 の発明は、洗浄処理とリンス処理が、それぞれ半導体基板の表面に前記フッ素系洗浄液又は有機溶剤系リンス液を滴下又はスプレーすることにより行われることを特徴とする。

【0021】請求項 8 のリンス液の発明は、有機溶剤からなり、フッ素系洗浄液による洗浄処理後の半導体基板の後処理に使用されるものである。

【0022】請求項 9 の発明は、リンス液なる有機溶剤は、グリコール系溶剤であることを特徴とする。

【0023】請求項 10 の発明は、リンス液なるグリコール系溶剤は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、並びにこれらのエーテル類やエステル類のうちいずれかを含む溶剤であることを特徴とする。

【0024】請求項 11 の発明は、前記グリコール系溶剤に、さらにアルコール系溶剤が含まれていることを特徴とする。

【0025】請求項 12 の発明は、前記グリコール系溶剤とアルコール系溶剤との混合比は、1 : 9 ~ 5 : 5 の範囲であることを特徴とする。

【0026】請求項 13 の発明は、グリコール系溶剤

に、さらに水が含まれてなるリンス液である。

【0027】請求項14の発明は、酸化シリコン系絶縁膜を有する半導体基板を洗浄する工程を含んでなる半導体装置の製造方法であって、この洗浄工程が、フッ化水素とフッ化アンモニウムを含有するグリコール系溶剤溶液による洗浄処理を含むことを特徴とする。

【0028】請求項15の発明は、酸化シリコン系絶縁膜を有する半導体基板を洗浄する工程を含んでなる半導体装置の製造方法であって、この洗浄工程が、フッ化アンモニウムを含有するグリコール系溶剤溶液による洗浄処理を含むことを特徴とする。

【0029】請求項16の発明は、前記グリコール系溶剤溶液が、さらに水を含んでなることを特徴とする。

【0030】請求項17の発明は、前記フッ化アンモニウムとグリコール系溶剤の混合比は、1:9~5:5の範囲であることを特徴とする。

【0031】請求項18の発明は、前記洗浄処理が、半導体基板の表面に、前記グリコール系溶剤溶液を滴下又はスプレーすることにより行われることを特徴とする。

【0032】請求項19の半導体基板洗浄液の発明は、フッ化水素とフッ化アンモニウムを含有するグリコール系溶剤溶液からなる。

【0033】請求項20の半導体基板洗浄液の発明は、フッ化アンモニウムを含有するグリコール系溶剤溶液からなる。

【0034】請求項21の発明は、前記グリコール系溶剤溶液が、さらに水を含んでなる半導体基板洗浄液である。

【0035】請求項22の発明は、前記フッ化アンモニウムとグリコール系溶剤の混合比は、1:9~5:5の範囲である半導体基板洗浄液である。

【0036】請求項23の半導体装置の製造方法の発明は、少なくとも2種類の酸化シリコン系絶縁膜を有する半導体基板を、フッ化水素とフッ化アンモニウムの水溶液からなる洗浄液による処理と、水洗処理に付することからなり、前記洗浄液による処理と水洗処理とを繰り返すことを特徴とする。

【0037】請求項24の半導体装置の製造方法の発明は、少なくとも2種類の酸化シリコン系絶縁膜を有する半導体基板を、フッ化アンモニウムの水溶液からなる洗浄液による処理と、水洗処理に付することからなり、前記洗浄液による処理と水洗処理とを繰り返すことを特徴とする。

【0038】請求項25の発明は、洗浄液による処理と水洗処理の繰り返し処理が、それぞれ半導体基板の表面に、洗浄液及び水を滴下又はスプレーすることにより行われることを特徴とする。

【0039】請求項26の発明は、洗浄液による処理時間は10秒以内であることを特徴とする。

【0040】請求項27の発明は、請求項1又は請求項

14に記載の半導体装置の製造方法であって、半導体基板は少なくとも2種類の酸化シリコン系絶縁膜からなる絶縁層と、この絶縁層を介して形成されたコンタクトホールを含むことからなることを特徴とする。

【0041】請求項28の発明は、洗浄工程によって生じ得るコンタクトホール内側壁の凹凸の生成が防止又は抑制されていることを特徴とする。

【0042】請求項29の発明は、請求項1又は請求項14に記載の半導体装置の製造方法であって、半導体基板は少なくとも円柱状絶縁パターンを有することからなることを特徴とする。

【0043】請求項30の発明は、前記絶縁膜パターンは、半導体基板上の第1の絶縁膜上に部分的に形成された電極上に位置する第2の絶縁膜からなることを特徴とする。

【0044】請求項31の発明は、洗浄工程によって生じ得る絶縁膜パターンの径の現象が防止又は抑制されることを特徴とする。

【0045】請求項32の発明は、洗浄工程後の絶縁パターンの側壁に導電性膜を形成した後、この導電性膜から円筒状電極を作成することからなることを特徴とする。

【0046】請求項33の発明は、導電性膜から前記円筒状電極を作成する過程で、請求項23に記載の処理を行うことを特徴とする。

【0047】

【発明の実施の形態】実施の形態1. この発明の実施の形態1は、異種酸化シリコン膜が存在する場合に、各々のエッチング量を同一にし、またエッチング量を低減するために、洗浄液及び処理方法を改良したものである。

【0048】図1はこの発明の原理を説明するための、バッファードフッ酸の処理時間に対する各種酸化シリコン膜のエッチング量を表わすグラフである。図において、バッファードフッ酸として、1wt%のフッ化水素(HF)と40wt%のフッ化アンモニウム(NH₄F)の水溶液を使用すると、BPSG膜と熱酸化シリコン膜のエッチングレートが等しくなり、また、バッファードフッ酸として、0.1wt%のフッ化水素(HF)と40wt%のフッ化アンモニウム(NH₄F)の水溶液を使用すると、BPSG膜とTEOS膜のエッチングレートが等しくなる。

【0049】実施の形態1の処理方法は、例えばバッチ式のディップ法であり、その処理手順は、バッファードフッ酸、グリコール系の溶剤、水洗、乾燥の順に処理を行う。バッファードフッ酸の処理後にグリコール系の溶剤でリンスを行い、バッファードフッ酸の液を十分に置換、除去することにより、後の水洗時にはバッファードフッ酸の液の持ち込みがなくなる。このため、従来のような水洗時にBPSG膜がエッチングされることがなく、BPSG膜のエッチング量はバッファードフッ酸の

処理時間に比例し、原点を通る直線となる。従って、BPSG膜や他の酸化シリコン膜のエッチング量の制御性が良くなり、BPSG膜と他の酸化シリコン膜のエッチング量を同一にすることが可能となる。

【0050】グリコール系溶剤は、バッファードフッ酸中のフッ化アンモニウム (NH_4F) を溶解する能力があり、具体的にはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコールのいずれか、またはこれらのエーテルやエステル等 (プロピレングリコールモノメチルエーテル等) の化合物があげられる。

【0051】グリコール系溶剤は、一般に粘度が高いため、バッファードフッ酸や純水との置換効率 (混合性) が悪く、処理時間が長くなり、また、グリコール系溶剤の処理中、バッファードフッ酸が置換される過程で若干の酸化シリコン膜のエッチングが生じる。そこでバッファードフッ酸処理後のリンス液として、グリコール系溶剤とアルコール系溶剤との混合液を使用する。この混合液は粘度が小さいため、置換効率が良く、処理時間を短くし、またリンス中の酸化シリコン膜のエッチングを低減する効果がある。グリコール系溶剤とアルコール系溶剤とはよく混和するが、その混合比は、フッ化アンモニウムの溶解性と粘度とを考慮して設定される。グリコール系溶剤が少ないと、フッ化アンモニウムが溶解されずに基板表面上でフッ化アンモニウムの析出が生じ、またグリコール系溶剤が多いと、粘度が高くて置換効率が悪くなる。従って、好ましくはグリコール系溶剤とアルコール系溶剤とを 1 : 9 ~ 5 : 5 の範囲にする。アルコール系溶剤としては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等があげられる。

【0052】更に、フッ化アンモニウムの溶解性を高め、かつ粘度を下げるためにバッファードフッ酸処理後のリンス液として、グリコール系溶剤とアルコール系溶剤と水 (純水) の混合液を使用する。この混合液は、グリコール系溶剤とアルコール系溶剤との混合液よりもバッファードフッ酸や純水との置換効率が良いという効果がある。水の濃度は、高過ぎる場合はバッファードフッ酸との反応により酸化シリコン膜をエッチングするため、5.0 wt % 以下にするのが望ましい。

【0053】上記は洗浄液 (エッチャント) に従来のバッファードフッ酸を想定したが、以下に洗浄液の改良例を説明する。

【0054】従来の技術で記載したように、従来のバッファードフッ酸は酸化シリコン膜のエッチングレートが大きいため、エッチング量を低減することが困難であった。この対策として、洗浄液にフッ化水素とフッ化アンモニウムとグリコール系溶剤と水との混合液を使用する。酸化シリコン膜のエッチングは、フッ化水素及びフッ化アンモニウムと水との反応によるイオン種が作用し

ており、水の濃度を低下させればエッチングレートは低下する。しかし、従来のフッ化水素とフッ化アンモニウムと水との混合液では、フッ化アンモニウムが析出するため水の濃度を低下することができなかった。異種の酸化シリコン膜のエッチング量を同一にするためにはフッ化アンモニウムの濃度を高くする必要があるが、フッ化アンモニウムの水に対する飽和濃度が約 4.0 % であり、これ以上の高濃度にはできなかった。グリコール系溶剤はフッ化水素及びフッ化アンモニウムを溶解する能力があり、またフッ化水素及びフッ化アンモニウムをイオン化しないため、酸化シリコン膜をエッチングするイオン種を生成しないので、エッチングレートを低減する効果がある。グリコール系溶剤は、水との置き換えが可能であり、従来のフッ化アンモニウム 4.0 wt %、水分 6.0 wt % を想定すると、グリコール系溶剤の濃度は最大 6.0 wt % である。この場合、水分は 1 wt % 以下となり、エッチングレートは従来の 1/10 以下に低減される。ここで、水分 1 wt % 以下としたのは、グリコール系溶剤は吸湿性があるため、洗浄液を製造する際に水を添加していなくとも、実使用時には空気中の水分を吸収して 1 wt % 以下の微量の水分が含まれることを想定している。

【0055】また、更にエッチングレートを低下するために、洗浄液としてフッ化アンモニウムとグリコール系溶剤との混合液を使用する。この場合、フッ化水素を含んでいないため、エッチングレートは従来の 1/100 以下になり、BPSG膜や他の酸化シリコン膜のエッチングがほとんどなく、例えば 20 オングストローム以下に抑えることができ、エッチングすべき自然酸化膜等の除去、洗浄が可能となる。フッ化アンモニウムとグリコール系溶剤との混合比は、フッ化アンモニウムの溶解度とエッチングレートとを考慮して、フッ化アンモニウムとグリコール系溶剤とが 1 : 9 ~ 5 : 5 の範囲が好ましい。

【0056】従来の技術で述べた、コンタクトホールやキャパシタの形成過程で行われる洗浄は、シリコンやポリシリコン、メタル等の表面に堆積しているドライエッチングによるデポジション (deposition) 膜や自然酸化膜であり、その厚みは 10 オングストローム程度である。従来はエッチングレートの大きい洗浄液を使用し、過剰にエッチングしていたが、この薄い堆積物を除去するためには、本来エッチングレートの小さな洗浄液で十分である。しかし、先にも述べたが、従来のバッファードフッ酸は、異種の酸化シリコン膜のエッチングレートを同一にするために、エッチングレートが大きくなっていった。本発明は、異種の酸化シリコン膜のエッチングレート又はエッチング量を同一にしたままで、かつエッチングレート又はエッチング量を従来より少なくすることが可能である。

【0057】なお、上記処理方法はバッチ式のディップ

法を想定したが、バッチ式のスプレー法や枚葉式洗浄法でも良く、その中で枚葉式洗浄法は洗浄液との置換効率が高い点で好ましい。バッチ式のディップ法の場合、各処理槽間の基板の搬送時間が通常10秒程度あり、またリンス槽や水洗槽での液の置換に時間を要するために、酸化シリコン膜のエッチング量に対して、基板面内の均一性及びバッチ内の基板間の再現性、バッチ（ロット）間の再現性が悪く、エッチング量を細かく制御するのは難しい。枚葉式洗浄法（枚葉式処理装置、スピンドロセッサー）は、1枚の半導体基板の表面に洗浄液や純水を滴下またはスプレーする処理方法で、洗浄液と純水との置換効率が高く、面内の均一性が高く、基板間の再現性が良いため、洗浄液の処理時間を短くでき、エッチング量を細かく制御するのが容易である。

【0058】半導体装置の製造過程における、上記洗浄液及び処理方法の適用例を以下に説明する。図2は半導体基板上にコンタクトホールを形成する過程を示す断面図である。図2（A）は従来と同様ドライエッチングにより絶縁膜（BPSG膜、TEOS膜）にコンタクト開口を実施した後を示す図である。図2（B）は本実施の形態1の洗浄液及び処理方法を適用した後の図である。ここで、図中点線で示すような、従来エッチングされていたBPSG膜や他の酸化シリコン膜のエッチング、つまりコンタクトホールの径の広がりがほとんどなく、コンタクトホール側壁に凹凸も生じない。これにより、コンタクトホール横の配線のショートや、後にコンタクトホール内への導電膜形成時の埋め込み不良によるコンタクト抵抗の上昇、信頼性不良等の心配がない。

【0059】図3～図4は半導体基板上に円筒形状のキャパシタの形成過程を示す断面図である。図3（A）は従来と同様ドライエッチングによるBPSG膜等の絶縁膜及びシリコン等の電極を円柱状にエッチングした後を示す図である。図3（B）は本実施の形態1の洗浄液及び処理方法を適用した後の図である。ここで、図中点線で示すような、従来エッチングされていたBPSG膜等の酸化シリコン膜のエッチング、つまり円柱形状の径が小さくならず、キャパシタの容量が小さくなるという問題を生じない。

【0060】実施の形態2。この発明の実施の形態2は、異種の酸化シリコン膜が存在する場合に、選択的にある特定の酸化シリコン膜、特にBPSG膜をエッチングするために、洗浄液及び処理方法を改良したものである。

【0061】本実施の形態2では、選択的にBPSG（boro-phospho silicate glass）膜をエッチングし、その他の酸化シリコン膜、例えばTEOS（tetraethyl orthosilicate）膜をエッチングしないようにするために、短時間の洗浄液の処理と水洗とを繰り返して処理する。

【0062】すなわち、図6に示すように、バッファード

ドフッ酸によって酸化シリコン系絶縁膜であるBPSG膜、TEOS膜をエッチング処理する際、処理時間が短い場合は、TEOS膜のエッチング量は小さいが、BPSG膜のエッチング量は大きくなる。従って、この特性を利用し、まず半導体基板上に形成された酸化シリコン系絶縁膜であるBPSG膜及びTEOS膜をバッファードフッ酸を含む洗浄液により極く短時間で処理し、その後、水洗処理を行う。この時、BPSG膜は若干量エッチングされるがTEOS膜はエッチングされない。そして、上記洗浄液による処理と水洗処理を繰り返すことにより、選択的にBPSG膜のみを所定量エッチングするようにする。

【0063】上記処理において、洗浄液としては、従来のようなバッファードフッ酸でも良いが、TEOS膜を若干エッチングするためには、フッ化アンモニウムと水との混合液の方が効果が高い。フッ化アンモニウムと水との混合液は、それ自体では、つまり洗浄液の処理では、BPSG膜やTEOS膜をエッチングしないが、その後の水洗で選択的にBPSG膜をエッチングする作用を有する。

【0064】また、上記の処理方法はバッチ式のディップ法を想定したが、バッチ式のスプレー法や枚葉式洗浄法でもよく、繰り返し時間を短時間でできる点で、枚葉式洗浄法が好ましい。バッチ式のディップ法の場合、各処理槽間の基板の搬送時間が通常10秒程度あり、その間TEOS膜をエッチングしてしまう。また、基板面内の均一性及びバッチ内の基板間の再現性、バッチ（ロット）間の再現性が悪く、エッチング量を細かく制御するのが難しい。

【0065】枚葉式洗浄法（枚葉式処理装置、スピンドロセッサー）は、洗浄液の処理時間を短くでき、かつ洗浄液と水洗との切り替えがすばやくできるため、TEOS膜をエッチングせずに選択的にBPSG膜をエッチングすることが可能である。この場合、TEOS膜を極力エッチングしないように、洗浄液の処理時間は10秒以内が望ましい。しかし、あまり短時間では基板表面に洗浄液が行き渡らないため、1秒以上必要であることを考慮し、洗浄液の処理時間は1～10秒の範囲が好ましい。

【0066】半導体装置の製造過程における、上記洗浄液及び処理方法の適用例を以下に説明する。図3～図4は円筒状キャパシタの形成過程を示す断面図である。図4（E）はこの発明の実施の形態2による洗浄液及び処理方法を適用した後の図である。従来のように気相HF等の処理は行わず、洗浄液の処理を行っているため、製造コストが低い。

【0067】

【発明の効果】以上のように、請求項1から請求項18の発明によれば、異種酸化シリコン膜が存在する場合に、各々のエッチング量を同一にし、またそのエッチン

グ量を低減することができる。

【0068】特に、請求項2、3、9、10の発明によれば、グリコール系溶剤はバッファードフッ酸中のフッ化アンモニウム (NH_4F) を溶解する能力があり、バッファードフッ酸の処理後にグリコール系の溶剤でリンスを行うことにより、バッファードフッ酸の液を十分に置換、除去することができ、後の水洗時にはバッファードフッ酸の液の持ち込みがない。この結果、水洗時にBPSG膜がエッチングされることがなくなる。従って、BPSG膜や他の酸化シリコン膜のエッチング量の制御性が良くなり、BPSG膜と他の酸化シリコン膜のエッチング量を同一にすることができる。

【0069】請求項4、5、11、12の発明によれば、リンス液としてグリコール系溶剤とアルコール系溶剤との混合液を使用することにより、この混合液は粘度が小さいため、置換効率が良く、処理時間を短くし、またリンス中の酸化シリコン膜のエッチングを低減する効果がある。

【0070】請求項6、13の発明によれば、リンス液としてグリコール系溶剤とアルコール系溶剤と水との混合液を使用することにより、フッ化アンモニウムの溶解性を高め、かつ粘度を下げ、バッファードフッ酸や純水との置換効率が良いという効果がある。

【0071】請求項14から請求項22の発明によれば、酸化シリコン系絶縁膜を有する半導体基板の洗浄液として、フッ化水素とフッ化アンモニウムとグリコール系溶剤と水との混合液、フッ化水素とフッ化アンモニウムとグリコール系溶剤との混合液、又は、フッ化アンモニウムとグリコール系溶剤との混合液を用いることにより、エッチングレートを小さくし、エッチング量を低減

【0072】請求項7、18の発明によれば、半導体基板の表面にリンス液又は洗浄液を滴下又はスプレーする枚葉式洗浄法を採用するため、洗浄液と純水との置換効率が高く、面内の均一性が高く、基板間の再現性が良いため、洗浄液の処理時間を短くでき、エッチング量を細かく制御するのが容易である。

【0073】請求項23から請求項26の発明によれば、異種の酸化シリコン膜が存在する場合に、選択的にある特定の酸化シリコン膜、特にBPSG膜をエッチング

【0074】特に、請求項25の発明によれば、洗浄液

の処理時間を短くでき、かつ洗浄液と水洗との切り替えがすばやくできるため、例えばTEOS膜をエッチングせずに選択的にBPSG膜をエッチングすることが可能である。

【0075】請求項27の発明によれば、少なくとも2種類の酸化シリコン系絶縁膜からなる絶縁膜層にコンタクトホールを形成するものにおいて、コンタクトホールの径の広がりがないとなく、請求項28の発明のようにコンタクトホール側壁に凹凸も生じない。その結果、コンタクトホール横の配線のショートや、後にコンタクトホール内への導電膜形成時の埋め込み不良によるコンタクト抵抗の上昇、信頼性不良等の心配がない。

【0076】請求項29、30、31の発明によれば、従来エッチングされていたBPSG膜等の酸化シリコン膜のエッチングがなく、円柱形状の径が小さくならず、最終的なキャパシタの容量が小さくなるという問題を生じない。

【0077】請求項32、33の発明によれば、気相HF等の処理は行わず、洗浄液の処理を行うため、製造コストが低くなる効果がある。そして、段差のない円筒形状の導電性膜が形成できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 この発明の洗浄液の特性及び原理を表わす説明図である。

【図2】 この発明の実施の形態1によるコンタクトホールの形成過程を示す断面図である。

【図3】 この発明の実施の形態1及び2による円筒状キャパシタの形成過程を示す断面図である。

【図4】 この発明の実施の形態1及び2による円筒状キャパシタの形成過程を示す断面図である。

【図5】 洗浄液の特性を表わす説明図である。

【図6】 洗浄液の特性を表わす説明図である。

【図7】 従来のコンタクトホールの形成過程を示す断面図である。

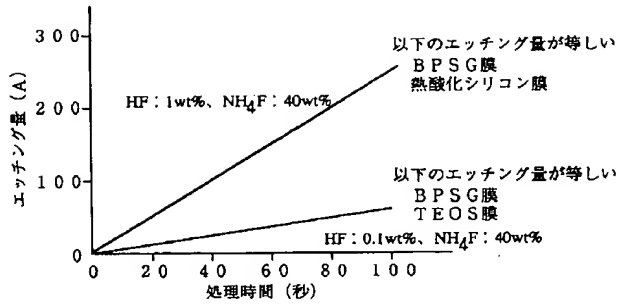
【図8】 従来の円筒状キャパシタの形成過程を示す断面図である。

【図9】 従来の円筒状キャパシタの形成過程を示す断面図である。

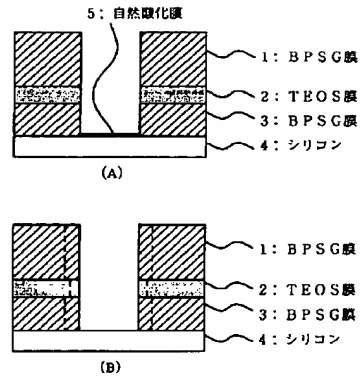
【符号の説明】

1 BPSG膜、2 TEOS膜、3 BPSG膜、4 シリコン基板、5 自然酸化膜。

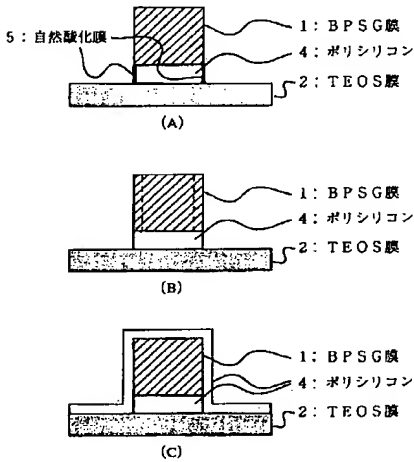
【図 1】



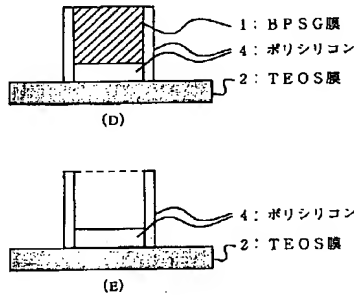
【図 2】



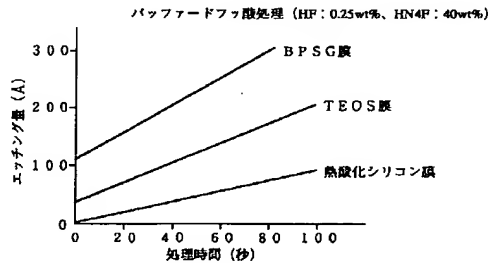
【図 3】



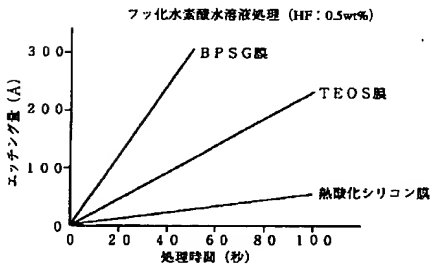
【図 4】



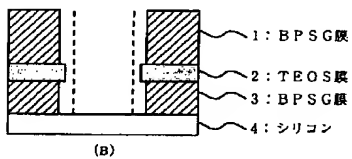
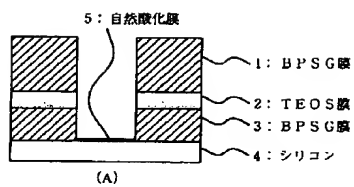
【図 6】



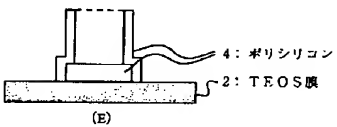
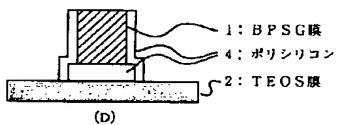
【図 5】



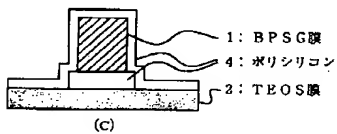
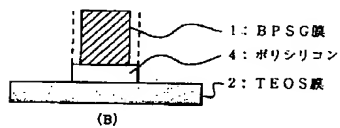
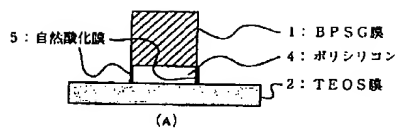
【図 7】



【図 9】



【図 8】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-297656

(43)Date of publication of application : 29.10.1999

(51)Int.Cl. H01L 21/304
 H01L 21/304
 H01L 21/306
 H01L 21/308

(21)Application number : 10-102554 (71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC
 CORP

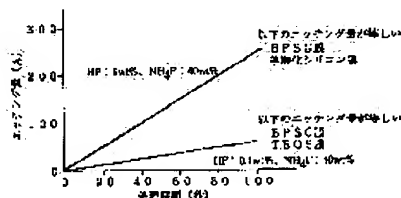
(22)Date of filing : 14.04.1998 (72)Inventor : SUGANO ITARU

(54) MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE, RINSE LIQUID, AND
 LIQUID FOR CLEANING SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To equalize the amounts of etching in different kinds of insulating films and to suppress the amounts of etching as far as possible by subjecting a semiconductor substrate having different kinds of silicon oxide base films thereon to a cleaning treatment using a solution containing hydrogen fluoride or ammonium fluoride and then to a rinsing treatment using an organic solvent base rinse liquid.

SOLUTION: In the case where different kinds of silicon oxide films exist, if a water solution of, for example, 1 wt.% hydrogen fluoride and 40 wt.% ammonium fluoride is used as a buffered hydrofluoric acid, the etching rate of a BPSG (borophosphosilicate glass) film is equal to that of a thermal silicon oxide film, and if a water solution of, for example, 0.1 wt.% hydrogen fluoride and 40 wt.% ammonium fluoride is used, the etching rate of a BPSG film is equal to that of a TEOS(tetraethyl orthosilicate) film. After a semiconductor substrate is subjected to these etching treatments, it is cleaned with a glycol base solvent and then dried.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
 of rejection]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office